

Patent No Kiate Applicat No Kind Date Main IPC Week 63301743 A 19
881208 JP 8812059 A 19880122 198904 B
JP 95121196 B2 19951225 JP 881 A 19880122 A23D-007/00 199605

Priority Applications (No Type Date): JP 8713803 A 19870123; JP 8812059 A
19880122

Patent Details:

Patent Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent
JP 643 A 6
JP 95121196 B2 5 Based on JP 63301743

Abstract (Basic): JP 6743 A

Process comprises mix-emulsifying pt. wt. of the edible oil
and fat compsn (phase) contg. diglyceride of rising mpt. below 20
deg.C 10-99w/w% on whole oil and fat and (b) 0.25-9 pt. wt. of an phase
contg. water as the base.

The diglyceride is pref. of m.pt 15-2.C having structured
fatty acids of pref. 1 unsatd. 16-22C unsatd. fatty acid above 70
w/w% pref. above 80 w/w% cort. whole fatty acidacid.

ADVANTAGE - Thesion having high water content can be
stabilised using specific amt. of specific diglyceride as oily
component and thlsion shows good texture and does not suffer from
oil deterioration, impregnation of oil, fall in form-holding property,
etc.

Derwent Class: D13

International Patent Class (Main): A23D-007/00

Inational Patent Class (Additional): A23D-003/02;-013/00

177/3

DIALOG(R)File 352:DERWENT W

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003821143

WPI Acc No: 83-817390/198346

Water-in-oilulsified oil and fat compsn. of high wat content -
prep'd. by emulsifying oil and aq. e components using emulsifier
contg. polyglyce condensed ricinoleic acid ester

Patent Assignee: SNOW BRAND MILK PROD CO LTD (SNOW)

Number of Countries: 001 Number of Ps: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date icat No Kind Date Main IPC Week
JP 58170432 A 19831007 198346 B
JP 91071093 B 19911112 JP 8253444 A 19820331 199149

Priority Application Type Date): JP 8253444 A 19820331

Patent Details:

Patent Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent
JP 58170432 A 6

Abstract (Basic JP 58170432 A

特公平7-121196

(24)(44)公告日 平成7年(1995)12月25日

(51)Int.Cl.⁶
A 23D 7/00
B 01J 13/00

識別記号 庁内整理番号
A

F I

技術表示箇所

請求項の数 3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願昭63-12059
(22)出願日 昭和63年(1988)1月22日
(65)公開番号 特開昭63-301743
(43)公開日 昭和63年(1988)12月8日
(31)優先権主張番号 特願昭62-13803
(32)優先日 昭62(1987)1月23日
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 99999999
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72)発明者 大村 久雄
茨城県鹿島郡神栖町大野原1丁目8番4一
201
(72)発明者 片田 真弘
茨城県鹿島郡波崎町矢田部8762-23 花王
寮
(72)発明者 田中 幸隆
茨城県鹿島郡波崎町矢田部8762-23 花王
社宅
(74)代理人 弁理士 古谷 馨

審査官 谷口 博

(54)【発明の名称】油中水型乳化油脂組成物

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】上昇融点が20℃未満のジグリセライドを全油脂量を基準にして10~99重量%含有する食用油脂組成物(油相)と、水を基質とする水相とを混合乳化してなる油中水型乳化油脂組成物。

【請求項2】炭素数16~22の鎖長を有するジグリセライドの不飽和脂肪酸残基がジグリセライドの脂肪酸残基を基準として70重量%以上である請求項1記載の油中水型乳化油脂組成物。

【請求項3】上昇融点が20℃未満のジグリセライドを全油脂量を基準にして10~99重量%含有する食用油脂組成物(油相)に対する水を基質とする水相の重量比率が、前者(油相)1に対し後者(水相)0.25~9である請求項1又は2記載の油中水型乳化油脂組成物。

【発明の詳細な説明】

2

【産業上の利用分野】

本発明は、油中水型乳化油脂組成物に関するものである。更に詳しくは、上昇融点が20℃未満のジグリセライドを特定量含有する油脂組成物(油相)と水相とを混合乳化してなる油中水型乳化油脂組成物に関するものである。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

油中水型乳化油脂組成物、特に、水分含有量の高い、いわゆる高水分油中水型乳化油脂組成物では、水相の比率が増すために乳化状態が不安定になり、製造工程において、水相、油相の混合タンクにおける予備乳化段階での水相、油相の分離であるとか、更には油中水型から水中油型への相転換が起こり易い。

更に又、該乳化油脂組成物は、保存中に水分の浸み出しやオイルオフを起こしたり、バルクハンドリングを行う

場合には、乳化の破壊とそれに伴う水相の分離、腐敗等が起こるために、種々の用途に満足に応用できないものであった。

このような欠点を解消するものとして、従来、種々の乳化剤を用いることが提案されており、例えばHLB 1~4のショ糖脂肪酸エステル（特公昭56-10014号公報）やグリセリン脂肪酸エステル（米国特許第3,889,005号明細書）、あるいはポリグリセリン脂肪酸エステルと炭素数12以上の飽和脂肪酸エステルを併用する方法（特開昭58-170432号公報）等が知られている。

しかしながら、これらの乳化剤を用いても、上述した高水分油中水型乳化油脂組成物に見られる欠点を十分に解消することはできない。即ち、上記したHLB 1~4のショ糖脂肪酸エステルやグリセリン脂肪酸エステルを用いた場合、高水分油中水型乳化油脂組成物は製造されるが、得られた製品は常温以下に保存しても、経日的な安定性が悪く、水分が浸み出して来たり、スプレッドする際に乳化の破壊とそれに伴う水相の分離が生じる。

また、ポリグリセリン脂肪酸エステルの中で特に乳化安定性に優れたポリグリセリン縮合リシノレイン酸エステルを用いたものでは、製品の組織が軟弱でペースト状を呈するために、保型性が悪く、且つオイルオフを発生し易い。加うるに、低温に保存した場合、経日的な安定性が悪く、水相の分離が生ずる。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは、かかる課題を解決し、経日的に安定で保型性が良好な高水分油中水型乳化油脂組成物を得るべく鋭意検討した結果、特定のジグリセライドを含有する油脂組成物を油相として用い、これを水相と混合乳化すれば、従来の高水分油中水型乳化油脂組成物にみられる上記課題を解消する良好な油中水型乳化油脂組成物得られることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、上昇融点が20℃未満、好ましくは-20~15℃、更に好ましくは-5~15℃のジグリセライドを全油脂量を基準にして10~99重量%、好ましくは30重量%以上含有する食用油脂組成物（油相）と、水を基質とする水相とを混合乳化してなる油中水型乳化油脂組成物に関するものである。

本発明で用いる食用油脂組成物（油相）中の上昇温度が20℃未満のジグリセライド含有量が全油脂量を基準にして10重量%未満では乳化を安定化させる作用は弱く、保存中の水分の浸み出し、水相の分離が生ずる。

本発明で用いる上昇融点が20℃未満、好ましくは-20~15℃のジグリセライド（グリセリンジ脂肪酸エステル）を構成する脂肪酸としては、炭素数16~22の不飽和脂肪酸が好ましく、その含有量としてはジグリセライドの脂肪酸残基を基準として70重量%以上、中でも80重量%以上が好ましい。

就中、ジシス不飽和ジグリセライドが好ましく、その含有量としてはジグリセライドを基準として50重量%以上

が好ましい。更には70重量%以上が好ましい。

本発明においては、油脂組成物に適度な稠度を付与し、更に、乳化を経日的に安定化させる目的で、油脂としては食用の可塑性油脂の使用することが望ましい。

本発明で使用される食用の可塑性油脂とは、通常の天然油脂、例えばサフラワー油、オリーブ油、綿実油、ナタネ油、コーン油、大豆油、バーム油等の植物油脂、更にはラード、牛脂、魚油、バター脂等の動物油脂、あるいはそれらの硬化油、分別油、及びランダムエステル交換油などから選ばれた1種又は2種以上の油脂を意味する。

これらの食用可塑性油脂と上昇融点が20℃未満のジグリセライドを組み合わせて本発明の油脂組成物を製造することができる。これらの組み合わせから一般に次の式

$$N_{10} \leq 60, N_{20} = 5 \sim 40, N_{30} = 0 \sim 20, N_{35} = 0 \sim 10$$

に相当する油脂固体プロファイル（NMRにより各温度で測定した固体油脂%）を有する油脂組成物を製造することが好ましい。

油脂固体プロファイルは各種温度（例えば10~35℃）におけるN値で表され、結晶脂肪のレベルを%で示したものである。油脂固体プロファイルは、例えば日本油化学会制定の基準油脂分析試験法の暫3-1983、暫定固体脂含量（NMR法）により測定することができる。

モノグリセライドは全油脂量を基準として10重量%を超えるとモノグリセライドと水との相互作用によると考えられるゲル構造を呈してくるために油中水型エマルジョンの保存安定性、特に、低温における保存中でゲル粒子の形成、組織の不均一化を生ずるため多量の存在は好ましくない。従ってモノグリセライドは全油脂量を基準として10重量%以下が好ましく、更に好ましくは0~5重量%である。

本発明に用いるジグリセライドは、不飽和脂肪酸残基のレベルが高い油脂、例えばサフラワー油、オリーブ油、綿実油、ナタネ油、コーン油、大豆油、バーム油、更にラード、牛脂、魚油、バター脂、あるいはそれらの分別油、ランダム化油、硬化油から選ばれた1種又は2種以上の油脂とグリセリンの混合物をアルカリ金属又は（及び）アルカリ土類金属の水酸化物の存在下でエステル交換反応するか、又は不飽和脂肪酸レベルの高い脂肪酸組成物とグリセリンの混合物をエステル化反応することにより得られる。

生成ジグリセライド混合物中に形成された過剰のモノグリセライドは、分子蒸留法又はクロマトグラフィ法によって除去することができる。

本発明の油中水型乳化油脂組成物には、目的に応じて、水相又は油相の副成分として乳製品、塩類、糖類、着香料、酸類、呈味剤、乳化剤等を含ませることができる。

本発明の油中水型乳化油脂組成物を構成する水を基質とする水相は、水のみでもよいが、乳蛋白質、着香料、香辛料等を含有する水性液形態のものであってもよい。

本発明の油中水型乳化油脂組成物を調製する場合、油相と水相との混合比率は次の通りにして行うことが可能である。

即ち、上昇融点20°C未満のジグリセライドを全油脂量を基準にして10~99重量%含有する食用油脂組成物（油相）に対する水を基質とする水相の重量比率が、前者（油相）1に対し後者（水相）0.25~9の割合で混合乳化することができる。

[発明の効果]

従来の油中水型乳化油脂組成物、特に高水分油中水型乳化油脂組成物では水相、油相の分離であるとか、相転換が起こり易い等の欠点を有するものが多く見られる。

これに対して、本発明の油中水型乳化油脂組成物は、油相成分として上昇融点が20°C未満のジグリセライドを定量含有する食用油脂組成物を用いることにより、水相／油相=0.25以上（詳しくは0.25~9）という高水分量の乳化物を安定して油中水型乳化状態に保つ効果を有しており、従来のものに見られるような水分の浸み出し、*

表-1 ジグリセライド混合物

| | | 混合物1 | 混合物2 | 混合物3 | 混合物4 |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 油脂起源 | | ナタネ油 | ナタネ油 | バーム油 | 完硬バーム核油 |
| 組成(%) | トリグリセライド ジグリセライド モノグリセライド | 18 80 2 | 15 70 15 | (20) 78 2 | (18) 80 2 |
| ジグリセライドの上昇融点 (°C) | 9.3 | 9.3 | 46.2 | 57.2 | |
| ジグリセライドの全脂肪酸残基中の不飽和脂肪酸残基含有率 (%) | 94.2 | 93.7 | 50.2 | 1.0 | |
| ジグリセライド混合物の上昇融点(°C) | 9.1 | 10.1 | 45.0 | 56.3 | |
| ジグリセライド混合物中の不飽和ジグリセライド含有率 (%) | 75 | 68 | 20 | 0 | |

[備考]

(1) 表-1中の%は、ガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

(2) 原料として用いた各油脂の脂肪酸組成（ガスクロマトグラフィー分析値、%）は次表の如くである。

| | ナタネ油 | バーム油 | 完硬バーム核油 |
|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| C ₈ | | | 2.2 |
| C ₁₀ | | | 2.8 |
| C ₁₂ | | C ₁₂ 以下痕跡 | 49.1 |
| C ₁₄ | C ₁₄ 以下痕跡 | 1.0 | 15.1 |
| C ₁₆₋₀ | 4.0 | 45.3 | 8.0 |
| C ₁₆₋₁ | 0.5 | 痕跡 | 痕跡 |
| C ₁₈₋₀ | 1.8 | 4.4 | 22.8 |
| C ₁₈₋₁ | 59.8 | 40.3 | C ₁₈ 以上痕跡 |
| C ₁₈₋₂ | 21.1 | 8.8 | |

| | ナタネ油 | バーム油 | 完硬バーム核油 |
|-------------------------|----------------------|----------------------|---------|
| C ₁₈₋₃ | 12.0 | 0.1 | |
| C ₂₀₋₀ | 0.5 | 0.1 | |
| C ₂₂ | C ₂₂ 以上痕跡 | C ₂₂ 以上痕跡 | |
| C ₁₆₋₂₂ の不飽和 | 93.4 | 49.2 | 1.0 |

本発明の油中水型乳化油脂組成物は、次の表-2に示す油相成分（ジグリセリド混合物と油脂との配合物）40部を加熱下に混合溶解し、均一な油相を調製し、一方、水59.9部とバターフレーバー0.1部を溶解した水相を調製し、次いで油相と水相を混合乳化し、得られた乳化物を殺菌後、常法により急冷して可塑化することにより製造した。

該油中水型乳化油脂組成物用のジグリセライド混合物と使用油脂の配合量、油相（ジグリセライド混合物と油脂

とから成る油脂組成物) のグリセライド組成(%)、油相中の不飽和ジグリセライド含有率(%)などは表-2.*

表-2 実施例1~4の油相組成

| 油相組成 | ジグリセライド混合物 | 実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 | | | |
|-----------------------|---------------|---------------------|-------------|-------------|-------------|
| | | 混合物1 20部 | 混合物1 50部 | 混合物1 80部 | 混合物2 50部 |
| | 大豆硬化油(融点38°C) | 30部 | 40部 | | 40部 |
| | 大豆硬化油(融点29°C) | 40部 | 10部 | | 10部 |
| | 大豆硬化油(融点45°C) | | | 20部 | |
| | 大豆白絞油 | 10部 | | | |
| 油相のグリセライド組成(%) | トリグリセライド | 84.6 | 59 | 33.4 | 57.5 |
| | ジグリセライド | 15 | 40 | 65 | 35 |
| | モノグリセライド | 0.4 | 1 | 1.6 | 7.5 |
| 油相中の不飽和ジグリセライド含有率 (%) | (%) | 14.1 | 37.5 | 60.9 | 32.8 |

〔備考〕表-2中の油相のグリセライド組成の%は、ガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

次に、急冷可塑化して得られた乳化油脂組成物について、5°C及び20°Cにて乳化安定性(組織状態、スプレッド時の水相分離状態)及び食感(ざらつき、口溶け)を評価した。

その結果は表-4に示した。

※更に、20°C保存の乳化物(200g)を用いて、ホバートミキサー(HOBART MIXER)C-100にて攪拌しながら20ml/minの割合で水を加え、水と混合しなくなった状態を終点とし、下記式により吸水量指数を求めた。その結果は表-5に示した。

$$\text{吸水量指数} = \frac{\text{水相 (ml)} + \text{吸水量 (ml)}}{\text{油相重量 (g)}}$$

これらの評価試験は、次に示す比較例においても行った。

比較例1~5

実施例1~4と同様にして、表-3に示す通りの組成を有する油相を用い、比較例1~5の油中水型乳化油脂組成物を製造した。

比較例1~5の油相の組成、油相のグリセライド組成(%)、油相中の不飽和ジグリセライド含有率(%)な

どは表-3に示す通りである。

また、比較例1~5の油中水型乳化油脂組成物の乳化性評価の結果、即ち、5°C及び20°Cにおける乳化安定性(組織状態、スプレッド時の水相分離状態)及び食感(ざらつき、口溶け)の評価結果は、前記実施例の結果と併せて表-4に示した。

比較例1~5の油中水型乳化油脂組成物の吸水量試験結果は、実施例の結果と併せて表-5に示した。

表-3 比較例1~5の油相組成

| 油相組成 | ジグリセライド混合物 | 比較例1 比較例2 比較例3 比較例4 比較例5 | | | | |
|----------------------|---------------|--------------------------|-------------|-------------|------|-------------|
| | | 混合物1 6.5部 | 混合物3 25部 | 混合物4 30部 | | 混合物3 50部 |
| | 大豆硬化油(融点38°C) | 30部 | 10部 | | 40部 | |
| | 大豆硬化油(融点29°C) | 40部 | 40部 | 30部 | 30部 | 10部 |
| | 大豆白絞油 | 23.5部 | 25部 | 40部 | 30部 | 40部 |
| 油相のグリセライド組成(%) | トリグリセライド | 94.7 | 80 | 75.4 | 99.5 | 60 |
| | ジグリセライド | 5.2 | 19.5 | 24 | 0.5 | 39 |
| | モノグリセライド | 0.1 | 0.5 | 0.6 | - | 1 |
| 油相中の不飽和ジグリセライド含有率(%) | (%) | 5 | 5 | 0 | 0.5 | 10.2 |

〔備考〕表-3中の%は、ガスクロマトグラフィーを用いて測定した。

表-4 油中水型乳化油脂組成物の乳化性評価及び食感評価結果

| 油中水型乳化油脂組成物 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| (製造時の状態) | | | | | | | | | |
| 組織 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | × | ◎ |
| スプレッド時の水相分離 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | ◎ | × | × | ◎ |
| (5°C保存時) | | | | | | | | | |
| 組織 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | - | × |
| スプレッド時の水相分離 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | - | × |
| (20°C保存時) | | | | | | | | | |
| 組織 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | - | × |
| スプレッド時の水相分離 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | × | × | - | × |
| 食感評価(20°C保存時) | ざらつき | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | - | × | - | × |
| | 口溶け | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | - | × | - | × |

注) 組織評価の基準

◎;なめらか。 ×;荒い。

スプレッド時の水相分離評価の基準

◎;分離は見られない。 ×;分離が見られる。

食感評価の基準

ざらつき ◎;なめらか。 ×;荒い。

口溶け ◎;良好。 ×;悪い。

表-5 油中水型乳化油脂組成物の吸水量試験結果

| | 吸水量指数 |
|-------|-------|
| 実施例 1 | 8.0 |
| 実施例 2 | 20.0 |
| 実施例 3 | 42.0 |
| 実施例 4 | 52.0 |
| 比較例 1 | 5.0 |
| 比較例 2 | 6.0 |
| 比較例 3 | 3.5 |
| 比較例 4 | 3.0 |
| 比較例 5 | 6.0 |

含有量の高い本発明の乳化油脂組成物は、乳化の安定性が良好であるが、一方その含有量の低いもの、あるいはモノグリセライド含量の高いものは、乳化が不安定となり、組織が荒く、且つスプレッドした時に水相の分離が生ずる。

更に表-5の結果から、実施例に示したもののは、非常に高い水相の比率のW/O型乳化物を形成することがわかる。

表-4の結果から明らかな様に、不飽和ジグリセライド